

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

④③公開 平成4年(1992)4月17日

5555 19

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑦出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

一方、ポリエチレンテレフタレートなどのポリ

## 特開平4-117432(2)

エステル系樹脂の熱収縮性フィルムは、耐熱性に優れ、焼却時に塩化水素が発生しないなど、塩化ビニル系樹脂にない特性を有しているため、塩化ビニル系樹脂の熱収縮性フィルムに代わる容器用収縮ラベルとして利用が期待される。

ところが、ポリエステル系樹脂は高い結晶性を有しているため、その熱収縮性フィルムにおいては、熱収縮開始温度が比較的高く、しかも温度上昇に伴って収縮率が急激に増大する傾向を示し、各種容器用収縮ラベルの用途には、生産性や均一収縮性の点で問題がある。

そこで、最近、ポリエステル系樹脂の熱収縮性フィルムについて各種の改良提案がなされている。

例えば、特開昭57-42726号公報には、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールおよび1,4-シクロヘキサジメタノールよりなる共重合ポリエステルを用いた透明で、ヒートシール性のある熱収縮包装用フィルムが提案されている。

特公昭63-7573号公報では、イソフタル

酸を共重合成分として含有させることにより、高い結晶性を緩和し、収縮むらやヒートシール性を改良することが提案されている。

また、特公昭64-10332号公報には、テレフタル酸もしくはその誘導体およびエチレングリコールと1,4-シクロヘキサジメタノールから誘導される非晶質の共重合ポリエステルと、テレフタル酸もしくはその誘導体とエチレングリコールからなるポリエステル系重合体とからなる組成物を製膜延伸処理した高収縮性ポリエステル系フィルムについて開示されている。

上記先行文献では、熱収縮性ポリエステル系フィルムの原料として、非晶質の共重合ポリエステル、または、非晶質の共重合ポリエステルと結晶性のポリエステルを混合し、ポリエステルの結晶化を抑制したものを使用している。これらは、結晶性のポリエチレンテレフタレート为原料とする熱収縮性フィルムに比べて、収縮率が大きく、ヒートシール強度が大きく、収縮力応力が低減され、収縮むら、ヒートシール部の裂け易さが改善され

るとされている。

しかし、これらの従来の技術では、未だ十分な収縮特性をもつ熱収縮性ポリエステル系フィルムは得られていない。

即ち、上記公知の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮性塩化ビニル系フィルムに比べると、依然として収縮温度が高く、しかも収縮を開始する温度で急激に収縮率が増大するという欠点を有している。

このため、収縮工程での生産性の低下や収縮むらの発生といった問題は避けられない。特に、ボトルなど首の部分と胴の部分で大きさが異なる容器の収縮ラベルとして用いた場合、温度上昇に伴う急激な収縮率の増大は、密着性の不均一や印刷のゆがみを生じ、実用上重大な問題となる。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、低湿収縮率が良好で、かつ、収縮むらのない均一な収縮が達成できる熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。

本発明者らは、前記従来の技術の有する問題点

を克服するために鋭意研究した結果、ジカルボン酸とジオール成分とから誘導されるポリエステル樹脂に、フタル酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤、脂肪族一塩基酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、テトラヒドロフタル酸エステル系可塑剤、グリコール系可塑剤、ビスフェノールAアルキレンオキサイド誘導体などの可塑剤を配合した組成物を用いて製膜して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムは、収縮温度を熱収縮性塩化ビニル系フィルム並に低下させることができるとともに、フィルムの温度上昇に伴い収縮が徐々に増加し、収縮むらのない均一な収縮を達成できることを見出した。

本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

(課題を解決するための手段)

本発明によれば、ジカルボン酸成分とジオール成分とから誘導されるポリエステル系樹脂100

重量部と、フタル酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤、脂肪族一塩基酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、テトラヒドロフタル酸エステル系可塑剤、グリコール系可塑剤、およびビスフェノールAアルキレンオキシド誘導体より選ばれる少なくとも一種の可塑剤1〜40重量部を含む組成物を製膜してなる熱収縮性ポリエステル系フィルムが提供される。

以下、本発明について詳述する。

(ポリエステル系樹脂)

本発明で使用するポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸成分とジオール成分とから誘導されるポリエステル樹脂、またはオキシカルボン酸成分から誘導されるポリエステル樹脂、またはそれらの混合物であり、ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニレンジカルボン酸、ジフ

ェニルエーテルジカルボン酸、フェニレンジ酢酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、ドデカジオン酸、シクロヘキサジカルボン酸、炭酸など、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、キシレングリコール、ハイドロキノ、レゾルシン、ジヒドロキシジフェニル、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物など、オキシカルボン酸成分としては、オキシ安息香酸、オキシアルキル安息香酸、オキシアルコキシフェニル酢酸、オキシナフトエ酸、グリコール酸などをあげることができる。

その中でも、ジカルボン酸性分の50モル%以上がテレフタル酸であり、ジオール成分の50モル%以上がエチレングリコールであるポリエステル系樹脂を用いたものが結晶化を抑制し易く、ヒ

ートシール性にも優れるので特に好適に使用される。

本発明で使用する可塑剤は、前記したとおりの可塑剤より選ばれる少なくとも一種の可塑剤であるが、更に詳しく例示する。

フタル酸エステル系可塑剤としては、フタル酸シブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチルなどのフタル酸ジアルキルエステル類、フタル酸ジベンジルなどがあげられる。

ポリエステル系可塑剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどとアジピン酸、セバチン酸、フタル酸との重合体などがあげられる。

脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤としては、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジイソデシル、アゼライン酸シブチル、アゼライン酸ジヘキシル、セバチン酸ジブチル、セバチン酸ジイソデシルなどがあげられる。

脂肪族一塩基酸エステル系可塑剤としては、ス

テアリン酸ブチル、ステアリン酸アミル、オレイン酸ブチルなどがあげられる。

リン酸エステル系可塑剤としては、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニル2-エチルヘキシルなどがあげられる。

クエン酸エステル系可塑剤としては、クエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ2-エチルヘキシルなどがあげられる。

エポキシ系可塑剤としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ジブチルなどがあげられる。

トリメリット酸エステル系可塑剤としては、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリヘキシル、トリメリット酸トリブチルなどがあげられる。

テトラヒドロフタル酸エステル系可塑剤としては、テトラヒドロフタル酸ジブチル、テトラヒドロフタル酸ジイソデシルなどがあげられる。

グリコール系可塑剤としては、ポリエチレング

#### 特開平4-117432(4)

リコール、ポリエチレングリコールベンゾエートなどがあげられる。

また、ビスフェノールAアルキレンオキサイド誘導体としては、ビスフェノールAにエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドを付加した化合物があげられる。

これらの可塑剤は、それぞれ単独で、あるいは二種以上組み合わせて用いることができる。

##### (配合割合)

本発明における上記ポリエステル系樹脂と上記可塑剤との混合割合は、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、可塑剤1～40重量部であり、好ましくは2～30重量部、更に好ましくは3～15重量部である。

上記の可塑剤を配合することによって、ポリエステル系樹脂の結晶化を抑制し、かつ、分子鎖間を滑り易くすることができ、熱収縮性フィルムとした場合に、低温から徐々に収縮を始めさせることが可能となる。これらの可塑剤の配合量が1重量部未満であると、分子鎖間の滑りが十分に起こ

らず、低温収縮性が不十分なものとなり、逆に、40重量部を越えると、熱収縮性フィルムを製造する際の延伸温度においてフィルムの弾性率が著しく低下して延伸困難となり、熱収縮性フィルムが得られない。

なお、この発明における組成物中には、充填剤や着色剤などの添加剤を所望に応じて配合してもよい。

##### (熱収縮性不フィルムの製造)

ポリエステル系樹脂と可塑剤とを含む樹脂組成物は、常法により、Tダイ法、チューブラー法などによってシート状に熔融押出し、未延伸フィルムを得る。次いで、未延伸フィルムをロール、テンター、チューブラー法などにより、少なくとも一軸方向に1.5～6倍程度延伸することによって、熱収縮性ポリエステル系フィルムが得られる。

##### (作用)

上記のとおりの特定の可塑剤を含有させて得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムは、その可塑剤の作用により、熱収縮性塩化ビニル系フィル

ムとはほぼ同じ70℃前後の低温収縮性を有している。

しかも、熱収縮が開始する温度から温度上昇に伴い、熱収縮性が徐々に増大する傾向を示す。

したがって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムを、ボトルなどの首の部分のような細い所と、胴の部分のような太い所を有する容器の収縮ラベルとして用いると、収縮率が徐々に増大するため、細い所と太い所にかけて円筒状の収縮用ラベルを適用しても、収縮が不均一になることはなく、密着性が良好で、印刷のゆがみも生じない。

この熱収縮性ポリエステル系フィルムは、塩化ビニル系樹脂のものよりも耐熱性に優れているため、例えば、PET容器用収縮ラベルとして用い、レトリート処理を行ってもラベルが変形しない。

また、塩化ビニル系樹脂のように焼却時に塩化水素を発生することがない。さらに、この熱収縮性ポリエステル系フィルムはPET容器と同種原料からなるので、ラベルを付けたままでPET樹脂の回収再利用が可能である。

このように、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムに比べて、低温で収縮するため生産性が向上し、かつ、フィルムの湿度上昇に伴い収縮率が徐々に増加するため、収縮むらが発生しないなどの優れた収縮特性を発揮する。

##### (実施例)

以下、この発明について、実施例および比較例をあげて具体的に説明する。

なお、以下重量部は単に部と記す。

##### (実施例1)

シカルボン酸成分がテレフタル酸よりなり、ジオール成分がエチレングリコール70モル%、1,4-シクロヘキサジメタノール30モル%よりなる共重合ポリエステル100部と、可塑剤としてフタル酸ジブチル(DBP)5部よりなる組成物を熔融押出し、厚さ120 $\mu$ mの未延伸フィルムを得た。

この未延伸フィルムを80℃で横方向に3.0倍に延伸し、厚さ40 $\mu$ mの熱収縮性フィルムを

得た。

この熱収縮性フィルムについて、60℃～110℃の温度域の10℃毎における横方向の各収縮率を測定した。

収縮率の測定は、サンプルを横方向に長さ100mm、幅10mmに切断し、測定温度に設定した熱風中で5分間収縮させて、収縮率を測定した。

(実施例2～19)

第1表に示すとおりポリエステル樹脂100部と、可塑性5部よりなる組成物をそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にして熱収縮性フィルムを得、同様に評価した。

(比較例1～2)

第1表に示すとおりポリエステル樹脂を用い、可塑性を使用しなかった以外は、実施例1と同様にして熱収縮性フィルムを得、同様に評価した。

以上の実施例1～19および比較例1～2の結果を一括して第2表に示した。

(以下余白)

第1表 (その1)

		ポリエステル系樹脂		可塑性
		ジカルボン酸 〔 〕内はモル%	ジオール 〔 〕内はモル%	
実施例	1	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキサン ジメタノール (30)	フタル酸ジブチル (DBP)
	2	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール	フタル酸ジブチル (DBP)
	3	ポリエチレンテレフタレート		フタル酸ジブチル (DBP)
	4	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキシル ジメタノール (30)	フタル酸ポリエステル系 (ポリサイザー P-29 * 1)
	5	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール	アジピン酸ポリエステル系 (ポリサイザー P-4000 * 2)
	6	ポリエチレンテレフタレート		セバチン酸ポリエステル系 (ポリサイザー P-202 * 3)
	7	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキシル ジメタノール (30)	セバチン酸ジブチル (DBS)
	8	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール	アゼライン酸ジブチル (D02)
	9	ポリエチレンテレフタレート		アジピン酸ジブチル (DBA)

(注) \* 1. \* 2. \* 3: 大日本インキ化学工業株式会社

第1表 (その2)

	ポリエステル系樹脂		可塑性
	ジカルボン酸 ( )内はモル%	ジオール ( )内はモル%	
実施例	10	テレフタル酸 エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキサ ジメタノール (30)	オレイン酸ブチル (BO)
	11	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール ステアリン酸ブチル (BS)
	12	テレフタル酸 エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキサ ジメタノール (30)	リン酸ジフェニル2- エチルヘキシル (ODP)
	13	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール リン酸トリブチル (TBP)
	14	テレフタル酸 エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキサ ジメタノール (30)	アセチルグリセロール トリブチル (ATBC)
	15	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール クエン酸トリブチル (TBC)
	16	テレフタル酸 エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキサ ジメタノール (30)	エポキシ化大豆油 (ESBO)
	17	テレフタル酸 エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキサ ジメタノール (30)	トリメリット酸トリ ブチル (TOTR)
	18	テレフタル酸 エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキサ ジメタノール (30)	テトラヒドロフタル 酸ジブチル (DOTP)

第1表 (その3)

		ポリエステル系樹脂		可塑性
		ジカルボン酸 〔 〕内はモル%	ジオール 〔 〕内はモル%	
実施例	19	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキサ ジメタノール (30)	ポリエチレングリコ ール (PEG)
	20	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキサ ジメタノール (30)	ビスフェノールAエ チレノキサイド付 加物 (ニューポール -100 * 4)
比較例	1	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキサ ジメタノール (30)	—
	2	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール	—

(注) \* 4: 三洋化成工業株式会社

第2表 (その1)

		熱収縮率 (横方向%)					
		60℃	70℃	80℃	90℃	100℃	110℃
実施例	1	5	38	52	60	67	70
	2	3	23	46	58	60	60
	3	0	18	45	52	50	50
	4	3	40	51	58	63	65
	5	4	43	56	64	68	69

第2表 (その2)

		熱収縮率 (横方向%)					
		60℃	70℃	80℃	90℃	100℃	110℃
実施例	6	0	23	43	50	53	54
	7	6	40	62	64	62	62
	8	2	24	62	64	63	53
	9	0	15	48	56	51	50
	10	5	41	64	65	65	65
	11	0	17	56	64	64	65
	12	5	45	66	66	66	68
	13	3	38	60	65	64	65
	14	8	46	56	61	64	67
	15	4	38	66	67	68	67
	16	0	16	57	60	59	59
	17	2	21	63	66	66	66
比較例	18	6	42	65	65	66	66
	19	0	10	58	60	60	59
	20	0	30	65	65	66	65
比較例	1	0	2	63	65	68	68
	2	0	3	40	39	38	36

く、徐々に増加し、収縮むらのない均一な収縮を達成できるため、特に、PET容器などの各種容器用収縮ラベルの分野に有用である。

特許出願人

積水化学工業株式会社

代表者 廣 田 肇

#### 特開平4-117432 (6)

第2表から明らかなように、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮性塩化ビニル系フィルムの熱収縮開始温度である70℃付近での低温収縮を行うことができる。さらに、重要なことは、収縮温度が上昇するにつれて、収縮率が徐々に大きくなる傾向を示すことである。したがって、急激な収縮率の上昇による不均一な収縮現象を克服することができる。

これに対して、可塑剤を使用していない比較例1～2の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮開始温度が80℃で急激な収縮率の上昇を示している。

〔発明の効果〕

本発明よれば、低温収縮が可能で、かつ、収縮むらのない均一収縮性に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することができる。

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、耐熱性が良好で、塩化ビニル系樹脂のように焼却時に塩化水素を発生することがない。しかも、収縮温度上昇に伴い収縮率が急激に増大することな